

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-292799

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 7 B 63/00		C 0 7 B 63/00	C
C 0 7 C 45/80		C 0 7 C 45/80	
47/277		47/277	
47/575		47/575	
47/58		47/58	
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-97819	(71)出願人	000001904 サントリー株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号
(22)出願日	平成10年(1998)4月9日	(72)発明者	中原 光一 大阪府三島郡島本町若山台1丁目1番1号 サントリー株式会社基礎研究所内
		(72)発明者	藤井 敬久 大阪府三島郡島本町大字山崎5丁目2番5号 サントリー株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 超臨界水処理による芳香族化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 植物体から短時間にかつ簡便な操作で芳香族化合物またはその重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することにより、植物体に含まれる芳香族化合物および／または植物体中の成分から分解して生じた芳香族化合物を植物体外に遊離させ、遊離した芳香族化合物を単離することにより、芳香族化合物またはその重合体を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することからなる芳香族化合物またはその重合体の製造方法。

【請求項2】 芳香族化合物が、フェニルプロパノイド類、ピロガロール誘導体またはピロカテコール誘導体、またはこれらの一種以上の混合物である、請求項1の製造方法。

【請求項3】 植物体を水とともに加圧容器内で、100～300気圧の圧力下、250～500℃の温度で加熱した後、該容器内をほぼ100℃以下に冷却して、生じたタール状物質を、アルコール類、アセトン、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリルからなる群から選択される有機溶媒で抽出し、該抽出液から芳香族化合物またはその重合体を単離することからなる、植物由来の芳香族化合物またはその重合体の製造方法。

【請求項4】 加熱を300～500℃の温度および150～300気圧の圧力下で行い、非重合状態の芳香族化合物を得る、請求項3の方法。

【請求項5】 加熱を250～400℃の温度および100～250気圧の圧力下で行い、重合物として芳香族化合物を得る、請求項3の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、植物体からの芳香族化合物の製造方法に関するものであって、特に植物体を超臨界状態または亜臨界状態の水で処理することにより、短時間になおかつ簡便な操作で芳香族化合物を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】植物体中には、種々の芳香族化合物、例えばバニリン、没食子酸、エラグ酸、プロトカテキ酸等を構成単位とするリグニン、エラグタンニンなどの高分子化合物が含まれていることは知られている。一方、植物体中に含まれる芳香族化合物を得る方法としては、従来、加熱変性（特開平09-59519）、電子線照射（特開昭50-121392）、爆砕（特開昭61-19895；特開昭63-222802；特開平02-117400；特開平04-126725；特開平04-145027）などの過激な分解を伴う抽出法のみが知られている。

【0003】芳香族化合物は特有の芳香を持つものが多く、中でもバニリンは、食用香料として、アイスクリーム、キャンデーなどの食品やリキュール、タバコなどの嗜好品のフレーバーとして広く使われているが、工業的には、オイゲノールやサロフラールから誘導されるプロトカテキアルデヒドをアルカリとジメチル硫酸でメチル化するか、亜硫酸パルプ廃液中のリグニンスルホン酸を酸化的に処理して合成されている。バニラ豆などから抽出する方法も行われているが、大量の原料から微量しか採ることが出来ない。また、芳香族化合物の1つであ

るシリンガアルデヒドは清酒の香気成分として知られているが、この化合物を工業的に製造する方法は知られていない。さらに、没食子酸は脱酸素剤、写真の現像剤、インキ及び染料の原料、収れん剤、止血剤として利用されている。

【0004】ところで、超臨界流体に関しては、抽出、精製、合成、分解と様々な応用研究がなされている。超臨界水については、PCB、ダイオキシンの無害化等の研究（特開平9-327678号）がなされている一方、バイオマスの分解反応についても研究され、特開平5-31000には、超臨界水を溶媒として用い、天然又は合成高分子化合物を選択的に加水分解または熱分解してポリマー類を構成単位若しくはそれらのオリゴマー程度の結合体まで分解する方法、具体的には紙、木材、わら等のポリマー資源中に大量に含まれているセルロースからのグルコースの生成、あるいはリグニン系試料の低分子化が報告されている。また、特開平9-268166には蛋白質を超臨界状態の水で加水分解して種々のアミノ酸を製造する方法が記載されている。

【0005】しかしながら、植物体を超臨界状態の水で処理することにより、芳香族化合物が得られることは知られていなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、植物体から短時間にかつ簡便な操作で芳香族化合物を製造する方法を提供するものである。

【0007】本発明はさらに、加熱変性法等の従来の方  
法で搾りカスとして生じていた廃棄物を排出しない、芳香族化合物の製造方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、植物体を超臨界水または亜臨界水で処理することにより、植物体に含まれる芳香族化合物および／または植物体中の成分から分解して生じた芳香族化合物を植物体外に単体または重合体として遊離させ、遊離した芳香族化合物またはその重合体を分離精製することにより、短時間にかつ簡便な操作で植物由来の芳香族化合物またはその重合体を製造する方法である。

## 【0009】芳香族化合物

本発明の方法により得られる芳香族化合物またはその重合体は、植物体の種類により種々のものが含まれるが、代表的芳香族化合物またはその重合体としては下記のもの  
が挙げられる。

## 【0010】a) フェニルプロパノイド類

バニリン、バニリン酸、コニフェリルアルデヒド、コニフェリルアルコール、シリンジ、シリンガアルデヒド、シリンジ酸、シナビン酸等、さらにこれらの重合体。

## 【0011】b) ピロガロール誘導体

ピロガロール、没食子酸、エラグ酸等、さらにこれらの重合体。

## 【0012】c) ピロカテコール誘導体

ピロカテコール、プロトカテキユ酸等、さらにこれらの重合体。

## 【0013】使用する植物材

原料として使用する植物の種類は特に限定されないが、竹、杉、桧、ミズナラ、桜、トチ、松、ヒバ、栗、笹、榎、桐、梅、桃、楓、樺、藤、樅、楡、銀杏、椿、柳、桑、チーク、マホガニー、木蓮、柿、杏、花梨、ハマナス、バラ、枇杷、ボケ、キンモクセイ、楠、イチイ、アカシア、ウコギ等が例として挙げられる。

【0014】本発明においては、これらの植物は、幹、樹皮、茎、枝、根、葉、花、芽、種子等のいずれの部分も使用できるが、典型的には木質部を用いる。例えば、醸造品、飲食品等の製造および／または保存に使用した木製容器を植物体として用いれば、廃材の有効利用にもつながるので好ましい。植物体は、前処理で細断ないし粉末化して超臨界水処理の効率化および芳香族化合物またはその重合体の回収の向上を図ることが好ましい。

## 【0015】超臨界水処理の条件

本発明の方法は、植物体を超臨界水で処理することを特徴とする。

【0016】物質には固体、液体、気体の3つの状態があることはよく知られている。気体と液体が混じり合っている状態から、徐々に温度と圧力を上げていき、ある特定の圧力と温度（臨界点）を越えると、気体と液体の境界面が消失して両者が渾然一体となった流体の状態を維持する範囲が存在する。こうした流体を超臨界流体といい、気体と液体の中間の性質を持つ高密度の流体となる。すなわち液体のように種々の物質を溶解すると同時に気体のように高い流動性を持つ。

【0017】水の場合の臨界点は、温度374℃及び圧力221気圧であり、超臨界水とは、この臨界点を越えた特定の範囲の温度および圧力状態の水を意味する。超臨界水は、温度、圧力に依存して密度、粘度、誘電率、イオン積、及び拡散係数等の値が連続的に変化する。反応溶媒として重要な指標である溶解度は密度の増大とともに大きくなることが知られている。溶解性に係わるもう一つの重要な要素は誘電率であるが、誘電率は密度の増大とともに大きくなり、温度の上昇につれて減少する。温度が十分に高ければ誘電率は非常に小さくなり、水はイオン間の静電気を遮蔽することが殆どできなくなる。この条件下では、溶解しているイオン種の多くはイオン対として存在することになり、したがって超臨界水は、極性物質というよりも非極性物質として振舞うのである。ちなみに超臨界状態における水のpHは4であり、したがって水素イオン濃度は1/10000となるが、一方水酸イオン濃度も1/10000であり、液体での水とはまったく異なった性状であることが理解できる。

【0018】本発明は、上記超臨界水の特徴を利用して芳香族化合物を製造するものである。したがって、加熱

変性により植物体から芳香族化合物を製造する従来の技術（特開平09-59519）と比べて、加熱方法によって2次的に生じる副産物が生じない点で本質的に異なり、芳香族化合物が容易かつ短時間に高収率で製造できるのである。このような、本発明の特徴に鑑み、超臨界水に準じる超臨界水により植物体を処理しても同様に芳香族化合物を得ることができることは容易に予測される。したがって、以下における超臨界水についての言及には、文脈から明らかな場合は超臨界水も含まれる。

10 【0019】超臨界水処理に際して植物体と水とは、例えば、植物体1に対して水約1から1,000の割合、好ましくは水約5から200の割合で混合する。反応容器は超臨界水処理を行うために適する任意のものでよく、製造規模に応じて適宜選択してよいが、例えば容量が約1mlから10l、好ましくは約10mlから1lの密閉容器（好ましくはSUS合金等の金属製）を使用する。この容器中におおよそ30から40%（V/V）、好ましくは32から35%（V/V）の水を充填し、これに上記の割合で植物体を添加する。芳香族化合物の製造のためには、処理を嫌気状態で行うことが好ましく、そのために、容器内を脱気するか、窒素あるいはアルゴン等の不活性ガスで十分に容器内部および水を置換して密閉するとよい。処理は約374℃の温度（このときの圧力は約221気圧以上とする）～約500℃の温度（約300気圧以上）下において、水がいわゆる超臨界状態にある条件下で、あるいは約300℃（約150～200気圧）を超えるいわゆる超臨界状態の条件下で行う。処理時間は約30分間以内、好ましくは約2分間以内である。

30 【0020】処理の時間および温度の条件は、原料の植物体および製造目的とする芳香族化合物により、あるいは製造規模等の各種条件によって、上記範囲から適宜選択する。例えば、反応時間の短縮あるいは反応温度の低温での設定により、各種芳香族化合物の重合体を得ることも可能である。そのための具体的条件は、実験により容易に確認可能である。

## 【0021】芳香族化合物の分離精製

超臨界状態の水で処理した植物体は、反応容器ごと氷水等を用いて急冷するなどの手段で冷却し、十分に温度が下がったのを確認して開封する。通常、水溶性物質は水溶液として回収され、脂溶性物質は反応溶液の壁面にター

40

50

ール状に付着する。芳香族化合物は脂溶性を示すことが多く、したがって、壁面付着部分をアルコール類、アセトン、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル等の有機溶媒を使用して回収する。回収した脂溶性混合物は、適宜、活性炭、吸着担体等を用いて前処理をした後、そのまま、あるいは場合によってはそれぞれの化合物群、もしくは単一の化合物にまで分離精製して目的に応じて使用する。精製法としては、シリカゲル、オクタデシル、シアノプロピル、 $\gamma$ -ブチル基などで修飾したシリカゲル、陽または陰イオン交換体、疎水性樹脂、セ

ルコース等を担体とする各種クロマトグラフィーの実施、電気泳動法の実施、各種分離膜の使用、各種樹脂の使用、液液分配法の実施等によるが、これらの手法に限定されるものではない。

【0022】芳香族化合物を抽出した後のタール状物質は、さらに別の有用成分を含んでいる可能性がある。例えば、ヘキサノージェチルエーテルでさらに抽出して精油成分を単離することが可能である。

【0023】また、反応容器内から回収された水溶液は、例えばグルコースやリグニン系の低分子化合物を含んでいる可能性があり、必要に応じてそれらを別途単離してもよい。

【0024】

#### 【実施例】実施例1

ミズナ材を鋸を用いて細切、粉末化した。SUS合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これにミズナ材粉末500mgを添加後、十分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380℃に保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。内容物の温度が40℃になった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライテスク製ODS 逆相、移動相；2%酢酸含有水から2%酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml/分、検出波長280nm）。

【0025】その結果を第1図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、単一化合物として抗酸化剤として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュ酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピナルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

#### 【0026】実施例2

杉材を鋸を用いて細切、粉末化した。SUS合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これに杉材粉末500mgを添加後、十分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380℃に保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。40℃になった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライテスク製ODS 逆相、移動相；2%酢酸含有水から2%

酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml/分、検出波長280nm）。

【0027】その結果を第2図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、単一化合物として着香料として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュ酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピナルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

#### 【0028】実施例3

桧材を鋸を用いて細切、粉末化した。SUS合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これに桧材粉末500mgを添加後、十分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380℃に保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。40℃になった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライテスク製ODS 逆相、移動相；2%酢酸含有水から2%酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml/分、検出波長280nm）。

【0029】その結果を第3図に示す。なお、これらの芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、単一化合物として抗酸化剤及び着香料として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュ酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピナルデヒドであった（図中、矢印で示す）。

#### 【0030】実施例4

竹材を鋸を用いて細切、粉末化した。SAS合金製の反応容器（内容量10ml）に蒸留水3.25mlを入れ、これに竹材粉末500mgを添加後、十分に窒素を用いて容器内を置換し、速やかに密閉した。別途準備した380℃に保温中の樹脂製バス（マントルヒーターに充填）に反応容器を入れ、45秒間反応後、氷水に容器ごと浸けて冷却した。40℃になった時点で容器を開封し、まず水溶液を除去した後、壁に付着したタール状物質を、エチルアルコールを用いて回収した。エチルアルコール溶液（約10ml）は終濃度2,000ppmの活性炭で処理し、その成分組成を高速液体クロマトグラフィーを用いて確認した（担体；ナカライテスク製ODS 逆相、移動相；2%酢酸含有水から2%酢酸および25%メチルアルコール含有水まで50分間グラディエント溶出、流速1ml/分、検出波長280nm）。

【0031】その結果を第4図に示す。なお、これらの

芳香族化合物は、そのまま混合物で使用するか、あるいは同カラムクロマトグラフィーを行って化合物群、単一化合物として着香料として使用した。なお、確認した芳香族化合物は保持時間の短い方から順に没食子酸、プロトカテキュ酸、バニリン酸、シリンジ酸、バニリン、シリンガルデヒド、コニフェリルアルデヒドおよびシナピンアルデヒドであった(図中、矢印で示す)。

【0032】

【発明の効果】本法を用いることによって、従来法よりも短時間で簡便に、かつ混合物、化合物群あるいは単一化合物として、有用な芳香族化合物またはその重合体を得ることが出来る。また、植物体として、例えば酒類の製造後の樽を使用することにより、従来廃物とされていた材料を有効に活用できる。得られた芳香族化合物また\*

\*はその重合体は、食用香料、嗜好品のフレーバー、清酒用の香気成分、その他広範な用途に使用できる。さらに、本発明の方法により芳香族化合物を製造する場合、従来の方法で排出されていた搾りカスとしての廃棄物が排出されない。

【図面の簡単な説明】

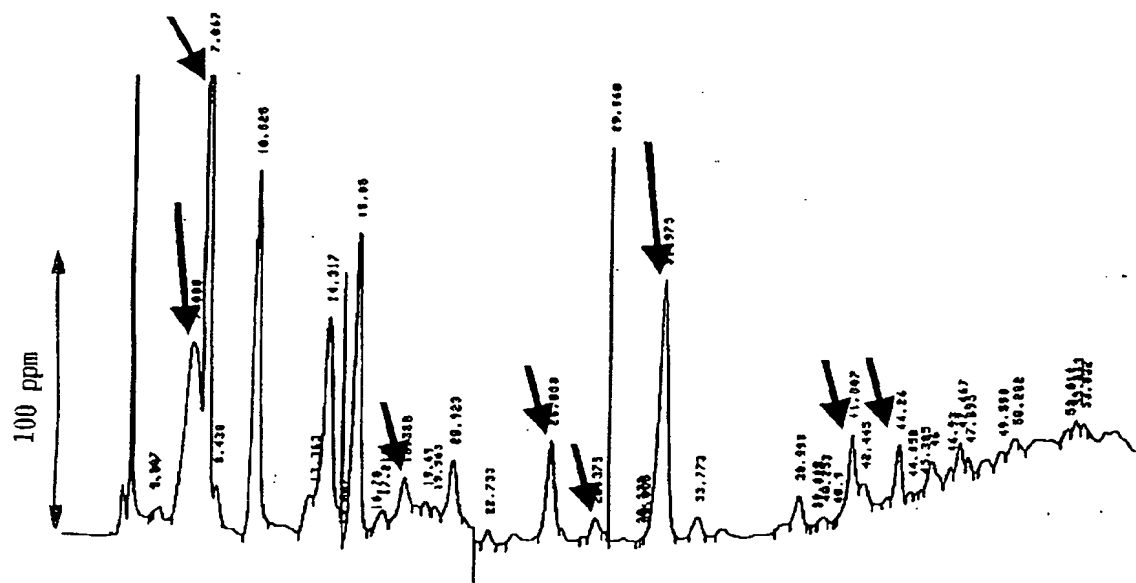
【図1】 ミズナラ材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図2】 杉材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図3】 桧材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

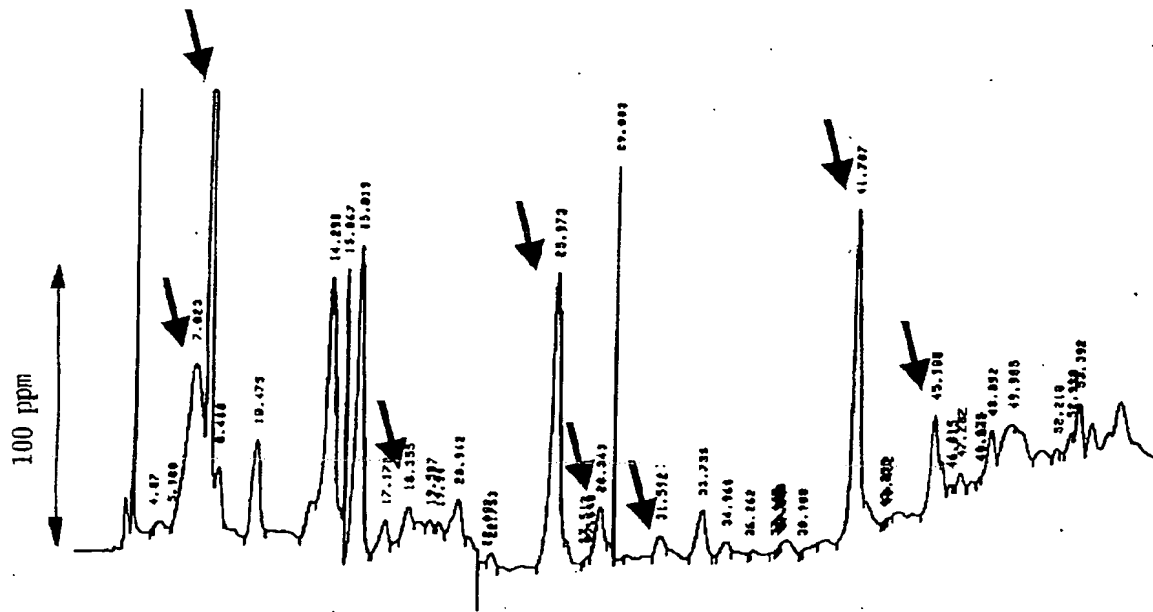
【図4】 竹材から得られた芳香族化合物の高速液体クロマトグラフィーの結果を示す図である。

【図1】



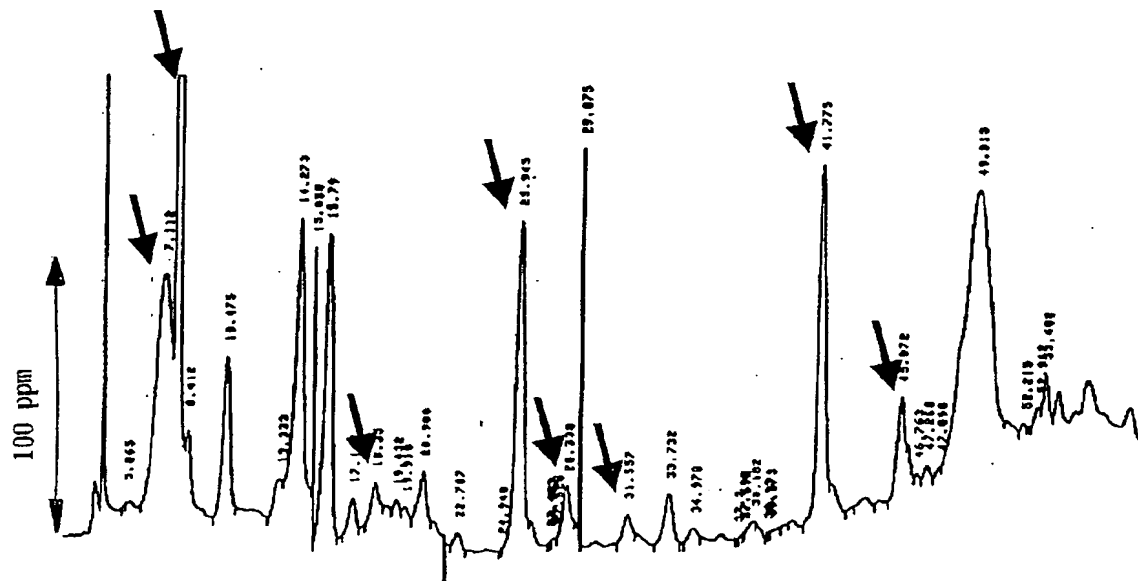
第1図 ミズナラ材の芳香族化合物

【図2】



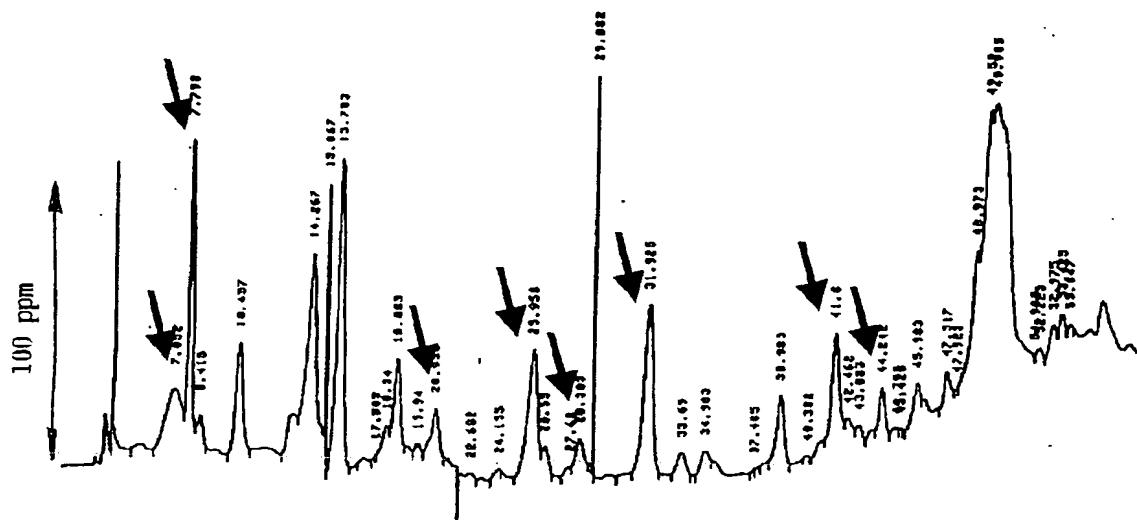
第2図 杉材の芳香族化合物

【図3】



第3図 桧材の芳香族化合物

【図4】



第4図 竹材の芳香族化合物

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 7 C 51/48  
65/03  
65/21

識別記号

F I

C 0 7 C 51/48  
65/03  
65/21

C  
E

(72)発明者 幹 渉

大阪府三島郡島本町若山台1丁目1番1号  
サントリー株式会社基礎研究所内

(72)発明者 永見 憲三

大阪府三島郡島本町若山台1丁目1番1号  
サントリー株式会社基礎研究所内

(72)発明者 新井 邦夫

宮城県仙台市太白区富沢3-4-6